

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS
INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

REC'D 09 DEC 1992

WIPO PCT

KENNZEICHNUNG DER INTERNATIONALEN ANMELDUNG		Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	
		31 402	
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	Datum der Einreichung des Antrags	
PCT/EP 91/ 02057	30/10/1991	17/04/1992	
Anmeldeamt	Beanspruchtes Prioritätsdatum		
RO/ EP	05/11/1990		
Anmelder (Name)			
Nukem GmbH et al.			
GRUNDLAGE FÜR DEN BERICHT			
1. ÄNDERUNGEN UND/ODER BERICHTIGUNGEN ^{1*} -Die Änderungen und/oder Berichtigungen der Ansprüche, der Beschreibung und/oder der Zeichnungen der obengenannten internationalen Anmeldung, die vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde vorgenommen worden sind, sind in der Anlage enthalten.			
a) <input checked="" type="checkbox"/> Dieser Bericht ist auf der Grundlage folgender Anmeldungsunterlagen erstellt worden:			
<input type="checkbox"/> der Anmeldungsunterlagen in der ursprünglich eingereichten Fassung			
<input checked="" type="checkbox"/> der Beschreibung, Seite 2, 3, 4, 7-14 in der ursprünglich eingereichten Fassung vom 21.10.92			
<input type="checkbox"/> der Beschreibung, Seite 1, 5, 5a, 6 eingereicht mit Schreiben vom 21.10.92			
<input type="checkbox"/> der Beschreibung, Seite eingereicht mit Schreiben vom 21.10.92			
<input checked="" type="checkbox"/> der Anspruchs (der Ansprüche) 1-7 in der ursprünglich eingereichten Fassung vom 21.10.92			
<input type="checkbox"/> der Anspruchs (der Ansprüche) eingereicht mit Schreiben vom 21.10.92			
<input type="checkbox"/> der Anspruchs (der Ansprüche) eingereicht mit Schreiben vom 21.10.92			
<input type="checkbox"/> der Zeichnungen, Blatt/Abb. in der ursprünglich eingereichten Fassung vom 21.10.92			
<input type="checkbox"/> der Zeichnungen, Blatt/Abb. eingereicht mit Schreiben vom 21.10.92			
b) <input type="checkbox"/> Aufgrund der Änderungen sind folgende Blätter weggefallen:			
c) <input type="checkbox"/> Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung der auf dem Zusatzbogen aufgeführten Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen.			
2. PRIORITÄT ²			
a) Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung der Beanspruchten Priorität erstellt worden, da die angeforderte			
<input type="checkbox"/> Abschrift der früheren Anmeldung, deren Priorität beansprucht worden ist,			
<input type="checkbox"/> Übersetzung der früheren Anmeldung, deren Priorität beansprucht worden ist,			
nicht innerhalb der vorgeschriebenen Frist eingereicht worden ist.			
b) <input type="checkbox"/> Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung der beanspruchten Priorität erstellt worden, da sich der Prioritätsanspruch als ungültig erwiesen hat.			
Für die Zwecke dieses Berichts gilt daher das obengenannte internationale Anmeldedatum als maßgebliches Datum.			
* Sind dem Bericht Ersatzblätter als Anlagen beigelegt, so ist eine Übersetzung dieser Ersatzblätter innerhalb der Frist nach Artikel 39(1) PCT beim ausgewählten Amt einzureichen.			

GRUNDLAGE FÜR DEN BERICHT (Fortsetzung)

3. EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG³ - Die internationale Anmeldung erfüllt nicht das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung.
- a) Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hin hat der Anmelder
- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
 - ☐ zusätzliche Gebühren bezahlt.
 - ☐ die zusätzlichen Gebühren unter Widerspruch bezahlt. Auf Antrag des Anmelders wird der Wortlaut des Widerspruchs und der Entscheidung hierüber diesem Prüfungsbericht als Anlage beigelegt.
 - ☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren bezahlt.
- b) ☐ Es ist keine Aufforderung ergangen. Nach Auffassung der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde genügt die internationale Anmeldung dem Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung aus folgenden Gründen nicht (genaue Angaben) :
- c) Infolgedessen wurde bei der Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt :
- ☐ alle Teile
 - ☐ die Teile, die sich auf die eingeschränkten Ansprüche beziehen, also die Ansprüche Nr. _____
 - ☐ die Teile, die sich auf die Haupterfindung beziehen, also die Ansprüche Nr. _____
4. UNTERBLIEBENE PRÜFUNG AUF NEUHEIT, ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT UND GEWERBLICHE ANWENDBARKEIT⁴
- Aus den nachstehend aufgeführten Gründen sind folgende Teile der internationalen Anmeldung nicht daraufhin geprüft worden, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderische Tätigkeit beruhend und gewerblich anwendbar anzusehen ist :
- a) ☐ die gesamte internationale Anmeldung
- b) ☐ die Ansprüche Nr. _____
- Begründung :
- ☐ Die genannte internationale Anmeldung bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. _____ beziehen sich auf folgende Gebiete, für die keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (genaue Angaben) :
- ☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (genaue Angabe) bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. _____ sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten möglich ist.
- ☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. _____ sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten möglich ist.
- ☐ Die obengenannten Ansprüche Nr. _____ sind abhängige Ansprüche und nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) PCT abgefaßt.

KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
(bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁵

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B01J; C01B; C01F

**BEGRÜNDETE FESTSTELLUNG, OB DIE ANSPRÜCHE DIE KRITERIEN DER NEUEHEIT(N), DER ERFINDERISCHEN
TÄTIGKEIT (ET) UND DER GEWERBLICHEN ANWENDBARKEIT (GA)⁶ ERFÜLLEN, SOWIE ANGABE DER
UNTERLAGEN⁷ UND ERLÄUTERUNGEN⁸, AUF DIE SICH DIESE FESTSTELLUNG STÜTZT**

ANSPRUCH Nr.	FESTSTELLUNG (KRITERIEN)	ANGABE DER UNTERLAGEN UND ERLÄUTERUNGEN
1	N: Ja ET: nein	
2	N: Ja ET: Ja	
3,5,7	N: nein	siehe Anlage
4,6	N: Ja	
1 - 7	GA: Ja	

NICHT-SCHRIFTLICHE OFFENBARUNGEN

Art der nicht-schriftlichen Offenbarung	Datum einer schriftlichen Offenbarung, die sich auf die nicht-schriftliche Offenbarung bezieht	Datum der nicht-schriftlichen Offenbarung

BESTIMMTE VERÖFFENTLICHTE UNTERLAGEN¹⁰

Anmeldung / Patent	Veröffentlichungs- datum	Anmelde- datum	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht)


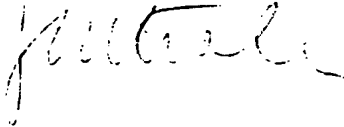
BESTIMMTE MÄNGEL DER INTERNATIONALEN ANMELDUNG¹¹

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist :

BESTIMMTE BEMERKUNGEN ZUR INTERNATIONALEN ANMELDUNG¹²

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, wird folgendes bemerkt :

BESCHEINIGUNG

Datum der Einreichung des Antrags 17.04.92	Datum der Fertigstellung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts 07.12.92
Mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde  Europäisches Patentamt Erhardtstraße 27 D-8000 München 2 ☎ 089 / 2399-0 Tx 523 656 epmu d FAX 089 / 23 99-44 65	Unterschrift des bevollmächtigter Bediensteten 

Der Gegenstand des Anspruches 1 ist neu da keines der im Recherchenbericht genannten Dokumente alle im Anspruch 1 enthaltenen Maßnahmen offenbart.

Als nächstliegender Stand der Technik wird die US-A-4 198 318 (D1) angesehen.

Der Gegenstand des Anspruches 1 unterscheidet sich von D1 durch sein Kennzeichen. Dieses beruht jedoch auf keiner erfinderischen Tätigkeit. Aus FR-A-2 387 076 (D2) ist es nämlich bekannt kugelähnliche Teilchen dadurch herzustellen, daß man mittels einer in Vibration (Frequenz 600 Hz) versetzten, mehrere Öffnungen oder Düsen aufweisende Platte Tröpfchen erzeugt, die Tröpfchen durch separates seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und die vorverfestigten Tröpfchen in einer Ammoniaklösung auffängt. Für den Fachmann war es nahelegend die aus D2 bekannten Maßnahmen in D1 einzusetzen um so zu den gewünschten Aluminiumoxidformkörpern zu gelangen.

Die Maßnahmen der abhängigen Ansprüche 3-7 können nichts zu einem patentfähigen unabhängigen Anspruch 1 beitragen, da sie schon bekannt sind, vgl. D2, Seite 4, ab Zeile 13 mit vorliegendem Anspruch 3 sowie D1, Spalte 3, Zeilen 26-29 mit den vorliegenden Ansprüchen 5 und 7, oder über den Rahmen üblichen fachmännischen Handelns nicht hinausgehen, vgl. vorliegende Ansprüche 4 und 6.

Der unabhängige Anspruch 2 unterscheidet sich vom Anspruch 1 durch die Verwendung einer Düsenplatte, die mehrere auf einem Ring angeordnete Düsen aufweist. Diese Anordnung ermöglicht es die vom Düsenring vertropften Tröpfchen vom Ringinneren und - äußeren durch Anblasen mit Ammoniakgas vorzuverfestigen. Die Tröpfchen erhalten

dadurch eine hinreichende Festigkeit vor dem Eintritt in die Ammoniaklösung so daß ein Abplatten verhindert wird und Aluminiumoxidformkörper mit optimaler Kugelgestalt erhalten werden.

Die gemäß Anspruch 2 gegebene Lehre wird durch die Dokumente D1 oder D2 weder vorweggenommen noch durch ihre Kombination nahegelegt.

Die nach dem anmeldungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumoxidkugeln können als Adsorbentien in der Chromatographie oder als Katalysator oder als Katalysatorträger verwendet werden.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension einer Viskosität von 10 bis 500 mPa.s herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert und anschließend die gebildeten Gelkugeln altert, wäscht, trocknet und kalziniert. Aluminiumoxidkugeln können z. B. als Adsorbentien in der Chromatographie oder als Katalysatoren oder als Katalysatorträger verwendet werden.

Beim Einsatz im Festbett bietet die Kugelform des Katalysators die Möglichkeit, eine sehr gleichmäßige Packung des Katalysators im Reaktor zu erzielen. Darüber hinaus zeigen kugelförmige Träger eine geringe Neigung zur Ausbildung von unerwünschten Kanälen. In einem sich bewegenden Katalysatorbett (Bewegtbett) wirkt sich die gute Fließfähigkeit runder Partikel ebenfalls vorteilhaft aus.

Aus der FR-A-2 387 076 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokugeln in Form von Uranoxid bekannt. Die Bildung von Tropfen, die seitlich von Ammoniakgas angeblasen werden, erfolgt mittels einer in Vibration versetzten Düsenplatte. Die Durchmesser der Mikrokugeln betragen in etwa 80 μm .

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln beschreibt die US-A 2,620,314, bei der aus Aluminiumspänen, Aluminiumtrichlorid und Wasser ein Hydrosol, das mit einer wässrigen Hexamethylentetramin-Lösung versetzt und in ein heißes Ölbad eingetropft wird, hergestellt wird. Die Gelkugeln werden in heißem Öl mindestens 10 h gealtert, anschließend gewaschen, getrocknet und kalziniert.

Weitere bekannte Verfahren, die auf diesem Prinzip der Verfestigung von Aluminiumoxid-Hydrosolen in mit heißem Öl gefüllten Formsäulen basieren, werden in US-A 2 774

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, Aluminiumoxidformkörper mit optimaler Kugelgestalt und engem Kornspektrum verbunden mit geeigneter Porosität und hoher Bruchfestigkeit sowie geringem Abriebverlust herzustellen.

Das Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Aluminiumoxidhydro-sol-Tröpfchen durch eine mit einer Frequenz von 10 Hz bis 20.000 Hz in Vibration versetzte, mehrere Düsen aufweisende Düsenplatte erzeugt, daß die Tröpfchen einer jeden Düse zu deren Vorverfestigung durch separates seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt werden und daß die vorverfestigten Tröpfchen anschließend in einer Ammoniak-Lösung aufgefangen werden, bzw. dadurch gelöst, daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine mit einer Frequenz von 10 Hz bis 20.000 Hz in Vibration versetzte, mehrere auf einem Ring angeordnete Düsen aufweisende Düsenplatte erzeugt, daß die vom Düsenring vertropfte Tröpfchen vom Ringinneren und -äußeren durch Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt werden und daß die vorverfestigten Tröpfchen anschließend in einer Ammoniak-Lösung aufgefangen werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Aluminiumoxidsole oder Aluminiumoxidsuspensionen können entsprechend dem Stand der Technik z. B. aus Tonerdehydraten wie Böhmit, ultrafeinem Pseudo-Böhmit, Hydrargillit oder Bayerit etc., durch Dispergieren in wässriger Säure, z. B. Salpetersäure, hergestellt werden. Daneben ist es möglich, auf bekannte Weise auch aus metallischem Aluminium durch Einwirkung von verdünnter Säure, z. B. HCl, Aluminiumsole oder Suspensionen zu erhalten, die sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeiten lassen.

Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Einhaltung eines engen Viskositätsbereiches. Bei zu hoher Viskosität des Sols/der Suspension ist der Zerfall des Flüssigkeitsstrahles in Tropfen behindert, was zu einem breiten Kornspektrum führt.

Dagegen können Sole/Suspensionen von zu niedriger Viskosität nicht zu mehrere Millimeter großen Aluminiumoxidkügelchen verarbeitet werden, weil dabei linsen- oder nierenförmige Gebilde entstehen. Die Einstellung des erforderlichen Viskositätsbereiches im Bereich von 10 bis 500 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 200 mPa·s bei Raumtemperatur erfolgt z. B. über den Aluminiumoxidgehalt, die Säurekonzen-

tration, die Temperatur oder die Alterungsbedingungen.

Ein Massenprodukt wie Aluminiumoxidkügelchen kann nur bei großem Durchsatz wirtschaftlich hergestellt werden. Deshalb wird das an sich aus der DE-C 24 59 445 bekannte Verfahren der Vibrationsvertropfung angewendet. Zur weiteren Steigerung des Durchsatzes wurde anstelle der bekannten Einstoffdüse eine vibrierende Düsenplatte mit mehreren gleichen Düsen benutzt. Diese Düsenplatte ist wie die bekannte Einstoffdüse mit dem Vorratsgefäß für das Sol/die Suspension über einen Schlauch oder eine Rohrleitung und einen Strömungsmesser verbunden. Bei Einstellung derselben Strömungsbedingungen an jeder Düse dieser Düsenplatte, welche zuvor für die einzelne Einstoffdüse ermittelt worden war, ergab sich nun überraschend an jeder Düse derselbe gleichmäßige Zerfall der Flüssigkeitsstrahlen in uniforme Tropfen, Voraussetzung war jedoch, daß die Viskosität des Sols/der Suspension im angegebenen Bereich lag.

Eine weitere Bedingung mußte erfüllt sein, nämlich, daß der Strömungswiderstand einer jeden Düse der Düsenplatte gleich groß ist. Dies bedeutet gleiche Düsenform, gleiche Bohrlänge und gleicher Düsendurchmesser.

Es wurde gefunden, daß bei präziser Fertigung Düsenplatten mit 10 und mehr Düsen eingesetzt werden können, sofern die mechanische Ankopplung des elektromagnetischen Schwingsystems auf die größere Masse abgestimmt ist. Bei niedrigviskosen Flüssigkeiten konnte sogar eine 101-fache-Düsenplatte mit Erfolg eingesetzt werden. Die Schwingungsfrequenz der Düsenplatte beläuft sich erfindungsgemäß zwischen 10 bis 20000 Hz, vorzugsweise 50 bis 12000 Hz.

Bei der erfindungsgemäß vorgesehenen Ringdüsenanordnung werden die Tröpfchen vom Ringinneren und Ringäußeren her angeblasen. Dabei kann das Anblasen zumindest vom Ringinneren her mit NH_3 erfolgen.

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension einer Viskosität von 10 bis 500 mPa.s herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert und anschließend die gebildeten Gelkügelchen altert, wäscht, trocknet und kalziniert,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine mit einer Frequenz von 10 Hz bis 20.000 Hz in Vibration versetzte, mehrere Düsen aufweisende Düsenplatte erzeugt, daß die Tröpfchen einer jeden Düse zu deren Vorverfestigung durch separates seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt werden und daß die vorverfestigten Tröpfchen anschließend in einer Ammoniak-Lösung aufgefangen werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension einer Viskosität von 10 bis 500 mPa.s herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert und anschließend die gebildeten Gelkügelchen altert, wäscht, trocknet und kalziniert,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine mit einer Frequenz von 10 Hz bis 20.000 Hz in Vibration versetzte, mehrere auf einem Ring angeordnete Düsen aufweisende Düsenplatte erzeugt, daß die vom Düsenring vertropfte Tröpfchen vom Ringinneren und -äußeren durch Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt werden und daß die vorverfestigten Tröpfchen anschließend in einer Ammoniak-Lösung aufgefangen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß auf der Ammoniak-Lösung zur Ausbildung einer Schaumschicht ein Tensid zugesetzt und in die Ammoniak-Lösung ein Gas eingeblasen wird und/oder eine separate Tensidlösung zur Schaumerzeugung benutzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schaumschicht eine Höhe im Bereich von 5 bis 50 mm aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gelkugeln bei Temperaturen zwischen 20 °C und 300 °C über einen Zeitraum von 1 bis 24 h getrocknet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Anblasen der Tröpfchen vom Ringinneren mit NH_3 erfolgt.
7. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die getrockneten Kugeln 2 h bis 12 h bei Temperaturen von 500 °C bis 700 °C kalziniert bzw. aktiviert werden.